

пероксидов и БА позволил оценить усредненные параметры уравнения Аррениуса для констант декарбокислирования образующихся ацилоксильных радикалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бучаченко А.Л. Химическая поляризация электронов и ядер. М.: Наука, 1974.
2. Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Рыков С.В., Янкелевич А.З., Изв.АН СССР. Сер. хим. 1989. №12. С. 2683-2687
3. Турецкая Е.А., Скаковский Е.Д., Рыков С.В., Глазков Ю.В., Ольдекоп Ю.А.. ДАН БССР 24. №1 1980. С. 57.
4. Скаковский Е.Д., Станкевич А.И., Ламоткин С.А., Тычинская Л.Ю., Рыков С.В. // Общая химия, 1996. Т.66 Вып. 6. С. 881.

УДК 541.12.036+541.67:547.024

С.А.Ламоткин,мл.н.с.;
Е.Д.Скаковский,зав.лаб;
А.И.Станкевич,ст.н.с.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ТЕРМОЛИЗА РАСТВОРОВ ПЕРОКСИДА АЦЕТИЛПРОПИОНИЛА В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ

Is in details considered termolysis of solutions acetyl propionyl peroxide in four-chloride carbon. The detailed circuit of chemical reactions is made proceeding at the given process. Parameters are designed the equations Arreniusa for all offered reactions.

Органические диацильные пероксиды нормального ряда в процессе термолиза их растворов в неполярных растворителях распадаются практически только гомолитически с образованием соответствующих ацилоксирадикалов [1]. Термолиз и фотолиз симметричных диацильных пероксидов к настоящему времени достаточно подробно исследован [1]. Несимметричные пероксиды изучены значительно меньше.

Целью данной работы было изучение кинетики и механизма реакций термолиза растворов пероксида ацетилпропионила (ПАП) - одного из простейших представителей несимметричных диацильных пероксидов - методом ЯМР спектроскопии с привлечением эффектов химической поляризации ядер (ХПЯ).

Существуют традиционные методы, которые на основании кинетики накопления продуктов разложения диацильных пероксидов в реакционных смесях позволяют оценить константы скоростей элементарных химических реакций и представить общий механизм процесса [2].

Например, на основании проведенных кинетических исследований надежные результаты можно получить по программе KINETIK-2 [3], в которой решение прямой кинетической задачи реализуется методом Гира [4]. Однако применение программ, в которых решение производится чисто математически, без учета динамики поведения раствора или окружающей среды, на наш взгляд, неизменно должно привести к неоднозначности полученных решений. Поэтому для получения более достоверных результатов ряд констант мы определяли на основании анализа эффектов химической поляризации ядер (ХПЯ), т.к. времена спиновой динамики сравнимы с временем протекания химических реакций.

Для кинетических опытов растворы ПАП с концентрацией 0,5 М запаривали в стеклянные вкладыши с внутренним диаметром 2,6 мм таким образом, чтобы объем газа не превышал 10% объема жидкости. Термолиз проводили в масляном термостате при температурах 333, 343, 353, 363 и 373 К. Через определенные промежутки времени вкладыши (по три на каждую точку) извлекали из термостата, помещали в ампулу ЯМР и для каждого вкладыша регистрировали спектр ЯМР. Запись спектров осуществляли на спектрометрах BS-567A, HA-100, PS-100 и WM-360 с рабочей частотой 100 и 360 МГц соответственно, а для ^{13}C на спектрометрах НХ-90 и WM-360 с рабочей частотой 22,6 и 90,5 МГц. Относительная ошибка определения выходов соединений, усредненная по трём измерениям, составляла примерно 10%.

Для изучения эффектов ХПЯ 0.5 М растворы ПАП, находящиеся в стандартных ампулах ЯМР, помещались в предварительно нагретый датчик и через 2 минуты производилась процедура накопления сигналов свободной индукции или запись спектра.

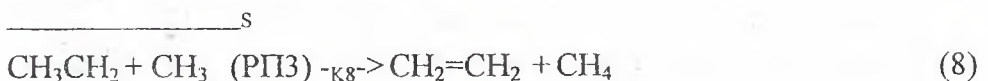
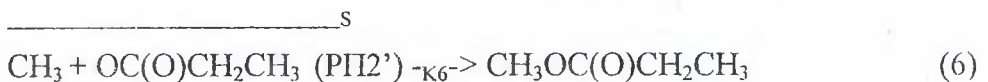
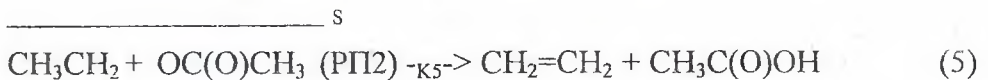
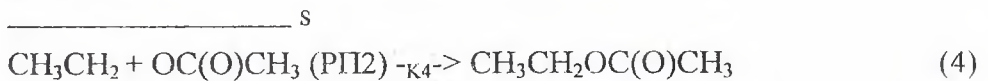
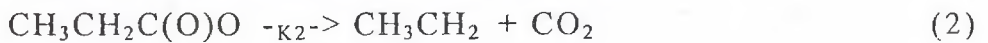
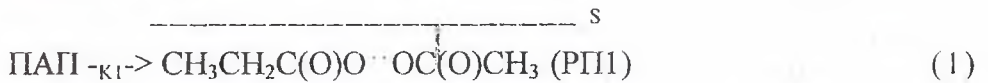
Моделирование кинетической схемы термолиза растворов ПАП проводилось по программе KINETIK-2. Значения шага и порядка интегрирования выбирались таким образом, чтобы локальная ошибка не превышала выбранного значения, и составляли 10-12 и 0,01.

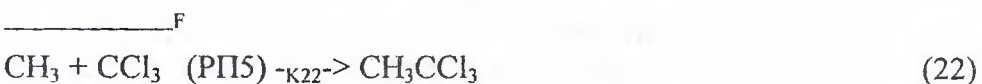
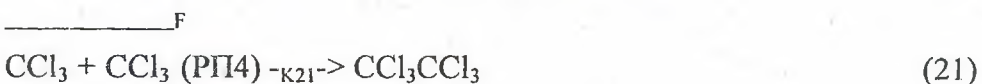
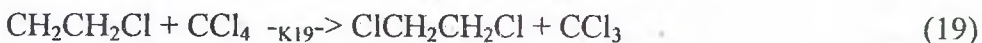
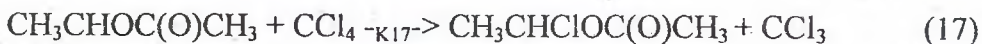
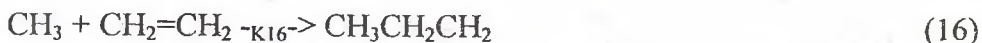
При термолизе 0.5 раствора ПАП в четыреххлористом углероде при температуре 343 К, в спектрах ПМР наблюдалась поляризация протонов некоторых соединений. Так, отрицательно поляризованы протоны хлороформа ($d\text{CH} - 7,25\text{с}$), хлорметана ($d\text{CH}_3 - 2,94\text{с}$) и метиленовой группы этилацетата ($d\text{CH}_2 - 4,02\text{к}$); положительно поляризованы протоны этилена ($d\text{CH}_2 - 5,35\text{с}$), трихлорэтана ($d\text{CH}_3 - 2,60\text{с}$) и метана ($d\text{CH}_4 - 0,20\text{с}$); смешанную поляризацию имеют протоны хлорэтана ($d\text{CH}_2 - 3,47\text{к}$, А/Е+А; $d\text{CH}_3 - 1,46\text{т}$, А/Е+Е) и пропана ($d\text{CH}_2 - 1,31\text{м}$, Е/А+Е), ($d\text{CH}_3 - 0,87\text{т}$, Е/А+А). Здесь и ниже: А - усиленное поглощение, Е - эмиссия, А/Е и Е/А - мультиплетная поляризация, где первая буква обозначает тип ХПЯ слабополюсной части мультиплета, а вторая - сильнополюсной. В спектре ^{13}C рас-

творя ПАП, записанного с подавлением от взаимодействия с протонами положительно поляризованы атомы углерода метиленовой группы этиацетата ($dCH_2 - 59,2с$), а отрицательно - атомы углерода метиленовой группы хлорэтана ($dCH_2 - 38,7с$) и метиленовой группы пропана ($dCH_2 - 16,0с$).

Характер ХПЯ на протонах и атомах углерода показывает, что поляризация на "клеточных продуктах" возникла в двух РП: ацетилоксиэтильной и метил-этильной. Причем первая ответственна за интегральный а вторая - за мультиплетный эффект ХПЯ. Было идентифицировано 1 различных соединений, а также измерено их содержание в различные промежутки времени. Эти соединения мы условно разделили на макропродукты (выход более 10 %) и микропродукты. К первым отнесли хлорэтан, хлорметан, этилацетат, уксусную кислоту, метан, а также 1,1,1,3 тетрахлорпропан. К числу макропродуктов относится и гексахлорэтан, выход которого нельзя измерить спектроскопией ЯМР 1H.

Путем анализа кинетики накопления продуктов термоллиза ПАП, и эффектов ХПЯ мы предложили следующую схему химических реакций, протекающих при распаде ПАП [5]:





Реакции (1-8) - внутриклеточные, хотя некоторые из них могут протекать и вне первичной "клетки" растворителя. Реакции (9-10) являются доминирующими каналами расхождения метильного, и особенно этильного, радикалов. Для метильного радикала роль реакций (13-15) является существенной только на более поздних стадиях распада ПАП. Накапливающийся в процессе многих реакций (9,10,12,17-20) трихлорметильный радикал в силу своей малой активности расходуется в основном по двум каналам: (11) и (21). Реакция (22) незначительна из-за низкой вероятности встречи радикалов, т.к. квазистационарные концентрации метильного радикала значительно ниже трихлорметильного. Возможность образования этана по реакциям, аналогичным образованию метана (13-15), несущественна и в схеме не приведена.

Далее, используя теорию Каптейна [6] или Холландера [7], мы рассчитали выходы клеточных продуктов и эффекты ХПЯ в спектрах ЯМР продуктов реакций. На основании методики, предложенной в работе [8], были оценены константы скоростей декарбоксилирования (КСД) ацетил-оксильных радикалов. Используя полученные значения КСД, мы провели окончательный расчет кинетической схемы распада ПАП методом Гира. Результаты расчетов приведены в таблице (обозначения констант скоростей реакций соответствуют приведенным в схеме), а в двух последних столбцах известные - литературные данные.

Сравнение полученных нами значений параметров уравнения Аррениуса с аналогичными, приведенными в различных работах, дает основание предположить, что предложенный в работе подход приводит к вполне

корректным кинетическим параметрам для элементарных стадий, сведения по которым отсутствуют. В целом экспериментальные и расчетные данные позволили построить достаточно подробную схему, отражающую кинетику и механизм термоллиза одного из несимметричных диацильных пероксидов.

Табл. Значения параметров уравнения Аррениуса для реакций, протекающих при термоллизе пероксида ацетилпропионила в CCl_4

Константы скоростей	Экспериментальные данные		Данные из литературы	
	lgA	Eакт, кДж/моль	lgA	Eакт, кДж/моль
K1	14,7	127		126,5 [1]
K2	11,9	9		
K3	13,3	28		27,6 [7]
K4	11,2	6		
K5	10,2	9		
K6	10,8	4		
K7	9,8		10,1 [9]	
K8	10,2	10		
K9	13,1	50		
K10	12,7	48		56,3 [11]
K11	9,2	26	8,3 [12]	26,4 [12]
K12	11,6	42		
K13	11,4	38		39,8 [12]
K14	11,6	45		43,3 [12]
K15	10,5	34		35,6 [10]
K16	9,1	27		29,4 [12]
K17	11,7	45		
K18	12,1	45		
K19	11,6	40		
K20	11,6	40		
K21	8,9		8,7 [13]	
K22	9,2		8,9 [13]	

ЛИТЕРАТУРА

1. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972. С. 266-340.
2. Рейнгард В. Хофман. Механизмы химических реакций. М.: Химия, 1979.
3. Шутова Т.Г., Бутовская Г.В., Агабеков В.Е, Мойсейчук К.Л.// Кинетика и катализ. 1996. Т.37. №1. С.34.
4. Gier C.W.// Commun ACM. 1971. V.14. №3. P.176.
5. Скаковский Е.Д., Станкевич А.И., Ламоткин С.А., Тычинская Л.Ю., Рыков С.В. // Общая химия, 1996. Т.66 Вып. 6. С. 881.
6. Kaptein R.// J.Amer.Chem.Soc. 1972. V.94. №18. P6262.
7. Den Hollander J.A.// Chem.Phys. 1975. V.10. №1. P.167.
8. Скаковский Е.Д., Рыков С.В., Турецкая Е.А. и др.// Изв. АН БССР. Сер.хим. наук.1982. №5. С. 34.
9. Fahr Askar, Braun Walter, Lanfer Allan H.// 3rd int. Conf. Chem. Kinet. Program and Abstr. S1. 1993. P.126.
10. Fan Liangyon, Ziegler Tom// J.Amer.Chem.Soc. 1992, V.114, №27, P.1089.
11. Д.Нонхибел // Химия свободных радикалов. М. Мир. 1977. С.213.
12. У.Прайер // Свободные радикалы. М. Атомиздат. 1970.
13. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М. Наука. 1971.

УДК 541.8:532.13

А.Э.Щербина, профессор;
 Е.И.Грушова, доцент;
 А.В.Кучук, студент

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ СОСТАВА ГЛИКОЛЬ - ϵ -КАПРОЛАКТАМ

The result of investigation of thermodynamic properties of binary liquid systems from glycol and ϵ -caprolactam are given

Развитие науки и химической технологии привело к необходимости широкого использования смешанных растворителей как средства управления химическим процессом. Это обусловлено тем, что смешанные растворители обладают широким диапазоном физико-химических, растворяющих и селективных свойств, что позволяет повышать эффективность действующих промышленных установок, получать продукты высокого качества, улучшить экологическую обстановку в химически насыщенных регионах.